

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181155

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08L 9/06

B60C 1/00

B60C 11/00

C08K 3/22

C08K 3/36

(21)Application number : 09-348173

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 17.12.1997

(72)Inventor : YAGAWA KAZUO  
SASAKA NAOHIRO

## (54) PNEUMATIC TIRE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a pneumatic tires capable of maintaining low heat build-up without reducing abrasion resistance and, in addition, enhancing the braking properties on wet road surfaces and the control stability under any conditions regardless of types of cars in which an anti-lock brake system(ABS) is installed or not (i.e., lock brake cars).

SOLUTION: As a tire tread rubber, a rubber composition comprising 100 pts.wt. rubber component containing at least 70 pts.wt. styrene-butadiene rubber having a styrene content of 20-60% and at least one type of inorganic powder having a particle diameter of 0.01-10  $\mu\text{m}$  which is selected from aluminum hydroxide, magnesium hydroxide and clay and silica, in an amount of the sum of the inorganic powder and the silica of 10-75 pts.wt., with a weight ratio of the inorganic powder to the silica of not smaller than 0.3 and the acetone extract content after vulcanization being 5-55 pts.wt. is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

***This Page Blank (uspto)***

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181155

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 L 9/06		C 0 8 L 9/06	
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
	11/00		D
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
3/36		3/36	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-348173

(22) 出願日 平成9年(1997)12月17日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 矢川 一夫

埼玉県浦和市田島2-15-1-101

(72) 発明者 佐坂 尚博

東京都小平市小川東町3-5-5-326

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 A B S (Anti-lock Brake System) 装着車、非装着車 (Lock Brake)、どちらのタイプの車輛でもどのような条件下でも、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を維持し、しかも、ウェット路面での制動性、操縦安定性を高めることができる空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 スチレン含有率20~60%のスチレン-ブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びクレーから選択される少なくとも1種の粒径0.01~10μmの無機粉体と、シリカとを含有すると共に、上記無機粉体とシリカの合計量が10重量部~75重量部であり、かつ、無機粉体とシリカの重量比率が無機粉体/シリカ $\geq 0.3$ であり、加硫後のアセトン抽出分が5~55重量部とからなるゴム組成物をタイヤトレッドゴムに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン含有率20～60%のスチレン-ブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びクレーから選択される少なくとも1種の粒径0.01～10 $\mu$ mの無機粉体と、シリカとを含有すると共に、上記無機粉体とシリカの合計量が10重量部～75重量部であり、かつ、無機粉体とシリカの重量比率が無機粉体/シリカ $\geq$ 0.3であり、加硫後のアセトン抽出分が5～55重量部となるゴム組成物をタイヤトレッドゴムに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項2】 窒素吸着表面積( $N_2$ SA)が100 $m^2/g$ ～200 $m^2/g$ であり、かつ、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が110 $ml/100g$ ～200 $ml/100g$ となるカーボンブラックを5～100重量部含有する請求項1記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】 窒素吸着表面積( $N_2$ SA)が130～280 $m^2/g$ となるシリカを5～57重量部含有する請求項1又は2記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】 シランカップリング剤の量がシリカの量に対して、3～25重量%である請求項1～3の何れか一つに記載の空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気入りタイヤに関し、更に詳しくは、ABS(Anti-lock Brake System)装着車、ABS非装着車(Lock Brake)、どちらのタイプの車輛でもどのような条件下でも、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を維持し、しかも、ウェット路面での制動性、操縦安定性を高めることができる空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】近年の自動車の高速化に伴い、タイヤに要求される特性は年々厳しくなっており、高速走行時のウェット路面での制動性能もその一つに挙げられる。従来より、シリカを配合することによりウェット制動性をアップしたタイヤトレッド用ゴム組成物及びそのゴム組成物を用いた空気入りタイヤの出願は数多く知られている。

【0003】例えば、特開平7-90122号公報には、天然ゴムと、ブタジエン部分のビニル含量が35～80重量%でスチレン含量10～40重量%のスチレン-ブタジエン共重合体とを、それらの合計量が全ゴム成分の80重量%以上となるように含み、かつ前記スチレン-ブタジエン共重合体の量が全ゴム成分の20～60重量%であるゴム成分100重量部に対し、シリカ20～70重量部及びカーボンブラック20～70重量部を配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物が開示されており、また、特開平8-225684号公報には、ゴム成分が、5～80重量%の溶液重合-共役ジエン・芳香族

ビニル化合物コポリマー、10～85重量%の乳化重合-共役ジエン・芳香族ビニル化合物コポリマー、0～40重量%のポリイソブレン、及び10～50重量%のポリブタジエンからなるゴム組成物であって、前記ゴム成分100重量部に対して、シリカ25～90重量部、及びカーボンブラック5～90重量部を配合したゴム組成物をタイヤトレッドゴムに用いた空気入りタイヤが開示されている。

【0004】しかしながら、これらの公報に開示の技術は、ゴム成分を特定すると共に、シリカ配合によりウェット制動性を向上させたものであるが、このウェット制動性の向上は、本発明者らによる検討によれば、特にABS装着車で効果が大きい、ABS非装着車ではいく分効果が小さいことが判ったのである。また、水酸化アルミニウムやクレーの無機粉体によりウェット制動性をアップした技術は知られているが、該粉体によるウェット制動性の向上は、本発明者らによる検討によれば、特にABS非装着車(Lock Brake)で効果大きい、ABS装着車では効果小さいことが判ったのである。

【0005】すなわち、低スリップ率においては、シリカがカーボンブラックに較べて高い摩擦係数向上効果を有するが、スリップ率が高くなると差が小さくなる。また、水酸化アルミニウムは、低スリップ率においては、カーボンブラックと摩擦係数向上効果はあるが小さく、スリップ率が高くなるほど効果が大きくなる。以上のことから、シリカ配合はスリップ率が小さいABS装着時には有利であるが、ABS非装着時にはその効果は小さく、逆に水酸化アルミニウム配合は、ABS非装着時に効果が大きく、ABS装着時には効果は小さいのである。

【0006】一方、本願出願人が出願した特開平8-59894号公報には、無機粉体によるレースサーキット上等でのウェット制動性を向上させる技術内容が開示されているが、これは一般乗用車用途に必要なレベルの耐摩耗性にやや難となる課題がある。すなわち、特開平8-59894号公報には、スチレン含有率20～60%のスチレン-ブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、粒径が0.01～10 $\mu$ mの無機化合物粉体を5～150重量部と、特定物性のシリカを5～100重量部と、上記無機化合物粉体とシリカの合計量が80重量部～250重量部であり、かつ、特定物性のカーボンブラックを5～170重量部含み、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分が30～270重量部となるタイヤトレッド用ゴム組成物が開示されている。しかしながら、特開平8-59894号公報に開示のタイヤトレッド用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤは、レース用タイヤに好適なものであり、市販の乗用車用の空気入りタイヤに適するものではない。具体的には、無機化合物粉体とシリカの合計量が80重量部～250重量部であるので、この配合量を乗用車用の空気入りタイヤに適用すると耐摩耗性及び低発熱性が悪化

し、しかも、加硫後のアセトン・クロロホルム抽出分も30～270重量部と多量となるものである。

【0007】以上のように、シリカや無機粉体単独等では、夫々制動時のスリップ比によって、例えば、ABS装着車でBrakeやABS非装着車でLock Brakeでのウェット向上効果に大小の差があったのが現状である。また、シリカや無機粉体があまりに多量に配合されると、特にタイヤの耐摩耗性及び低発熱性が低下する等の課題が生じている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の課題に鑑み、これを解消しようとするものであり、ABS (Anti-lock Brake System) 装着車、ABS非装着車 (Lock Brake)、どちらのタイプの車輛でもどのような条件下でも、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を維持し、しかも、ウェット路面での制動性、操縦安定性を高めることができる空気入りタイヤを提供することにある。

【0009】

【課題を解決しようとする手段】本発明者らは、前記従来技術の課題を解決するため、上述の知見結果等を鋭意検討した結果、特定のゴム成分と、シリカと水酸化アルミニウム等の無機粉体とを適切に組み合わせることにより、また、ABS装着車、ABS非装着車どちらのタイプの車輛でもウェット路面での性能を高めると共に、配合を適正にすることにより、耐摩耗性、低発熱性を両立させる上記目的の空気入りタイヤが得られることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。

【0010】すなわち、本発明は、下記(1)～(4)に存する。

(1) スチレン含有率20～60%のスチレン-ブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びクレーから選択される少なくとも1種の粒径0.01～10 $\mu$ mの無機粉体と、シリカとを含有すると共に、上記無機粉体とシリカの合計量が10重量部～75重量部であり、かつ、無機粉体とシリカの重量比率が無機粉体/シリカ $\geq 0.3$ であり、加硫後のアセトン抽出分が5～55重量部となるゴム組成物をタイヤトレッドゴムに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

(2) 窒素吸着表面積 ( $N_2$  SA) が100 $m^2/g$ ～200 $m^2/g$ であり、かつ、ジブチルフタレート吸油量 (DBP) が110 $ml/100g$ ～200 $ml/100g$ となるカーボンブラックを5～100重量部含有する上記(1)記載の空気入りタイヤ。

(3) 窒素吸着表面積 ( $N_2$  SA) が130～280 $m^2/g$ となるシリカを5～57重量部含有する上記(1)又は(2)記載の空気入りタイヤ。

(4) シランカップリング剤の量がシリカの量に対して、3～25重量%である上記(1)～(3)の何れか一つに記載

の空気入りタイヤ。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について詳しく説明する。本発明の空気入りタイヤは、スチレン含有率20～60%のスチレン-ブタジエンゴムを少なくとも70重量部含むゴム成分100重量部に対し、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びクレーから選択される少なくとも1種の粒径0.01～10 $\mu$ mの無機粉体 (M) と、シリカ (S) とを含有すると共に、上記無機粉体とシリカの合計量 (M+S) が10重量部～75重量部であり、かつ、無機粉体とシリカの重量比率 (M/S) が無機粉体 (M)/シリカ (S)  $\geq 0.3$  であり、加硫後のアセトン抽出分が5～55重量部となるゴム組成物をタイヤトレッドゴムに用いたことを特徴とするものである。

【0012】本発明に使用するゴム成分は、少なくともスチレン含有率が20～60%のスチレン-ブタジエンゴムを含み、該スチレン-ブタジエンゴムは全ゴム成分100重量部に対して70重量部以上であることが必要である。スチレン含有率が20%未満のスチレン-ブタジエンゴムでは、所望のグリップ力を得ることができず、また、スチレン含有率が60%を越えるスチレン-ブタジエンゴムでは、ブロック剛性が必要以上に高く路面へのゴムの食い込みが少なく、所望のグリップ力を得ることができないこととなり、好ましくない。好ましくは、スチレン含有率が23～45%のスチレン-ブタジエンゴムであることが望ましい。また、スチレン含有率が上記範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの含有量が全ゴム成分100重量部に対して70重量部未満では、所望のグリップ力を得ることができないこととなり、好ましくない。このスチレン-ブタジエンゴムの合成法は、特に限定されず、乳化重合、溶液重合等のどのような合成法によって合成されたものでもよい。

【0013】また、本発明に使用する上記範囲のスチレン-ブタジエンゴム以外に使用できるゴム成分は、特に限定されるものではなく、例えば、シス-1,4-ポリイソプレン、低シス-1,4-ポリブタジエン、高シス-1,4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、クロロブレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、天然ゴム等が挙げられる。更に、スチレン含有率が上記範囲外であるスチレン-ブタジエンゴムを他のゴム成分として使用してもよい。これらの他のゴム成分は、1種又は2種以上混合して使用できるものである。

【0014】本発明に使用する無機粉体は、水酸化アルミニウム [ $Al(OH)_3$ ]、水酸化マグネシウム [ $Mg(OH)_2$ ] 及びクレー [ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ] から選択される少なくとも1種 (1種又は2種以上、以下同じ) であり、かつ、これらの粒径は0.01～10 $\mu$ m、好ましくは、0.01～2 $\mu$ mであることが望まし

い。なお、本発明に使用される水酸化アルミニウムは、アルミナ水和物も含むものである。

【0015】本発明において、無機粉体を上記水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及びクレーに限定したのは、これらがwet向上に対し効果が大きいからである。本発明に使用する無機粉体の粒径が0.01 $\mu$ m未満であると、グリップ力向上が望めない割に混練作業性が悪化し、また、10 $\mu$ mを越えると、トレッドゴムの耐破壊特性、特に耐摩耗性が極端に悪化し、好ましくない。

【0016】本発明に使用するシリカは、特に限定されるものではないが、好ましくは、窒素吸着表面積(N<sub>2</sub>SA)が130~280m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは、160~280m<sup>2</sup>/gとなるシリカであることが望ましい。上記窒素吸着表面積(N<sub>2</sub>SA)が130~280m<sup>2</sup>/gとなるシリカを使用することにより、ウェット路面での制動性、操縦安定性を更に向上させることができる空気入りタイヤとすることができる。上記窒素吸着表面積(N<sub>2</sub>SA)となるシリカの含有量は、上記ゴム成分100重量部に対して、5重量部~57重量部、好ましくは15重量部~57重量部であることが望ましい。

【0017】更に、上記無機粉体とシリカの合計含有量は、上記ゴム成分100重量部に対して、10重量部~75重量部、好ましくは25重量部~75重量部であり、かつ、無機粉体(M)とシリカ(S)の重量比率が無機粉体(M)/シリカ(S)≥0.3であることが必要である。上記合計含有量が10重量部未満であると、wet向上効果が小さくなり、75重量部を越えると、耐摩耗性が低下し、また、上記M/S<0.3であると、ABS非装着車(Lock Brake)でのウェット路面での制動性、操縦安定性の効果が小さくなり、好ましくない。

【0018】本発明においては、好ましくは、シリカとゴム成分との結合力を強め、耐摩耗性を向上させることができるシランカップリング剤を使用することが望ましく、該シランカップリング剤の含有量は、シリカの量に対して、3~25重量%、好ましくは、5~15重量%であることが望ましい。本発明において使用できるシランカップリング剤は、特に限定されるものではなく、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィ

ド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、等が挙げられる。シランカップリング剤の含有量がシリカの量に対して、3重量%未満であると、シランカップリング剤の配合の効果がなく、また、25重量%を越えると、コストがアップ割に上記効果が得られず、好ましくない。

【0019】更に、本発明では、窒素吸着表面積(N<sub>2</sub>SA)が100m<sup>2</sup>/g~200m<sup>2</sup>/g、好ましくは、120m<sup>2</sup>/g~160m<sup>2</sup>/gであり、かつ、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が110ml/100g~200ml/100g、好ましくは、120ml/100g~200ml/100gとなるカーボンブラックを上記ゴム成分100重量部に対して、5~100重量部、好ましくは、30~60重量部含有することができる。上記窒素吸着表面積(N<sub>2</sub>SA)及びジブチルフタレート吸油量(DBP)となる範囲のカーボンブラックを使用することにより、更に低発熱性を維持しながら、耐摩耗性を向上させ、しかも、ウェット路面での制動性、操縦安定性を高めることができる。上記範囲のカーボンブラックの含有量が5重量部未満であると、耐摩耗性を確保できないこととなり、また、100重量部を越えると、発熱性悪化、加工性悪化となり、好ましくない。

【0020】更に、本発明では、加硫後のアセトン抽出分が上記ゴム成分100重量部に対して、5~55重量部とすることが必要である。アセトン抽出分が5重量部未満であると、加工性悪化となり、また、55重量部を越えると、耐久性能が低下し、好ましくない。なお、本発明で規定する「アセトン抽出分」とは、JIS K 5380に基づくものである。

【0021】また、本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲内において、通常ゴム工業で使用される老化防止剤、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等のゴム用薬品類を適宜含有することができる。本発明の空気入りタイヤは、上記特性のゴム成分、シリカ、無機粉体等からなるゴム組成物をタイヤトレッドゴムに用いることにより、ABS(Anti-lock Brake System)装着車、ABS非装着車(Lock Brake)、どちらのタイプの車輛でもどのような条件下でも、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を維持し、しかも、ウェット路面での制動性、操縦安定性を高めることができる(これらの点は後述する実施例等で詳しく説明する)。

【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例、比較例に基づいて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】(実施例1~3及び比較例1~5)下記表1に示す配合組成によりバンバリーミキサを使用して混練し各々ゴム組成物を得た。得られた各々のゴム組成物をタイヤトレッドゴムに用いた空気入りタイヤ(試作タイヤ:サイズ195/65R14)を作製して、下記測

定方法により耐摩耗性、ABS装着車におけるウェットブレーキ性、非ABS装着車(Lock Brake)のウェットブレーキ性を評価した。これらの結果を下記表1に示す。

【0024】(耐摩耗性の評価) 各試作タイヤを排気量1800ccの乗用車に装着した後、一般公道を10,000km走行して溝深さの変化量を測定し、比較例1のタイヤの性能を100として指数表示した。ここで、数値が大きいほど制動性能は良好である。

【0025】(ABS装着車におけるウェットブレーキ性\*10) 【表1】

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	比較例4	比較例5
SBR #1	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
SBR #2	55	55	55	55	55	55	55	55
水酸化74ミナリウム #3	—	—	20	20	35	0	35	10
水酸化マグネシウム #4	0	0	0	0	0	20	0	0
カーボンブラック #5	80	50	60	30	30	30	30	45
シリカ #6	—	30	—	30	30	30	50	35
カップリング剤 #7	—	3.0	—	3.0	3.0	3.0	5.0	3.5
プロセスオイル	12.5	12.5	2.5	2.5	2.5	2.5	12.5	7
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤 #8	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
加硫促進剤								
DPG #9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DM #10	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
CZ #11	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
アセトン抽出分	50.0	50.0	40.0	40.0	40.0	40.0	50.0	44.5
[タイヤ性能]								
耐摩耗性	100	100	100	100	90	100	85	100
ABS, Wet brake	100	107	102	107	109	105	112	107
非ABS, Wet brake	100	102	107	107	112	105	110	103

(Lock)

\*1 アメリカボール シンボール SBR #1721 (スチレン含有率40%)

\*2 JSR SBR T0120 (スチレン含有率35%)

\*3 ハイジライト43M (昭和電工社製、平均粒径0.6μm)

\*4 協和化学社製:キスマ5A (平均粒径0.6~0.8μm)

\*5 シースト7H (東海カーボン社製) N<sub>2</sub>SA=131m<sup>2</sup>/g、DBP=125ml/100g

\*6 ニブシールAQ (日本シリカ社製) N<sub>2</sub>SA=196m<sup>2</sup>/g

\*7 ドイツデグサ社製:Si69

\*8 N-(1,3-ジメチル-ブチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン

\*9 ジフェニルグアニジン

\*10 ジベンゾチアゾルスルフィド

\*11 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾルスルフェンアミド

【0027】(上記表1の考察) 上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例1~3は、本発明の範囲外となる比較例1~5に比べ、ABS (Anti-lock Brake System) 装着車、非装着車 (Lock Brake)、どちらのタイプの車輛でも、耐摩耗性を低下させることなく、ウェットブレーキ性能を向上させることができることが判明した。

【0028】

【発明の効果】 本発明によれば、ABS (Anti-lock Brake System) 装着車、非装着車 (Lock Brake)、どちらのタイプの車輛でもどのような条件下でも耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を維持し、しかも、ウェット路面での制動性、操縦安定性を高めることができる空気入りタイヤが提供される。

***This Page Blank (uspto)***